

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070080

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl. C07D233/34
B01D 3/36

(21)Application number : 05-213645

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 30.08.1993

(72)Inventor : MATSUO HOMARE
NAGAMATSU KATSUYUKI
ITO HIROYUKI

(54) METHOD FOR RECOVERING 1,3-DIMETHYL-2-IMIDAZOLIDINONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for recovering 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone by a simple operation efficiently and in high recovery ratio.

CONSTITUTION: A solvent to form an azeotropic composition with water and sodium chloride are added to hydrous 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone having dissolved potassium bromide, which is distilled by using a distillation column having two or more theoretical stages. Water together with solvent are distilled out of the system, cooled and condensed. The water phase is separated and removed and the solvent phase is returned from the top of the distillation column to the system to remove water from the system. Then potassium bromide precipitated at the bottom of the distillation column is subjected to solid-liquid separation, the separated liquid is further distilled to distill and remove the added solvent. Then, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone is fractionated by distillation to recover 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3164708

[Date of registration] 02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70080

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 233/34				
B 0 1 D 3/36		9153-4D		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-213645
(22)出願日	平成5年(1993)8月30日

(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者	松尾 蒼 福岡県大牟田市黄金町2丁目13番地
(72)発明者	永松 勝行 福岡県大牟田市萩尾町1丁目33番地4号
(72)発明者	伊藤 洋之 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの回収方法

(57)【要約】

【構成】 臭化カリウムが溶解している含水1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンに水と共沸組成を作る溶媒と、塩化ナトリウムを添加して、2段以上の理論段数を有する蒸留塔を用いて蒸留し、水を溶媒とともに系外に留出させ、冷却凝縮して水相を分液除去し、溶媒相は蒸留塔の塔頂から系内に戻す操作を行って系内より水を除去し、その後蒸留塔底部に析出した臭化カリウムを固液分離し、さらに分離した液を蒸留して添加した溶媒を留出除去し、次いで1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを蒸留により留出させる1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの回収方法。

【効果】 簡単な操作で効率よく、しかも回収率よく1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを回収出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機塩が溶解している含水1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンに水と共沸組成を作る溶媒を添加して、2段以上の理論段数を有する蒸留塔を用いて蒸留し、水を溶媒とともに系外に留出させ、冷却凝縮して水相を分液除去し、溶媒相は蒸留塔の塔頂から系内に戻す操作を行って系内より水を除去し、その後蒸留塔底部に析出した無機塩を固液分離し、さらに分離した液を蒸留して添加した溶媒を留出除去し、次いで1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンを蒸留により留出させることを特徴とする1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンの回収方法。

【請求項2】 臭化カリウムが溶解している含水1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンに水と共沸組成を作る溶媒と、塩化ナトリウムを添加して、2段以上の理論段数を有する蒸留塔を用いて蒸留し、水を溶媒とともに系外に留出させ、冷却凝縮して水相を分液除去し、溶媒相は蒸留塔の塔頂から系内に戻す操作を行って系内より水を除去し、その後蒸留塔底部に析出した臭化カリウムを固液分離し、さらに分離した液を蒸留して添加した溶媒を留出除去し、次いで1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンを蒸留により留出させることを特徴とする1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学反応などを行った後の、無機塩が溶解している含水1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン（以下、DMIと略記する）の溶液からDMIを回収する方法に関する。

【0002】また本発明は、溶解している無機塩が臭化カリウムである場合、予め塩化ナトリウムを添加して脱水蒸留を行い、脱水後の固液分離時に臭化カリウム結晶の排出を改善する方法に関する。

【0003】

【従来の技術】DMIは、各種の無機および有機化合物に対して優れた溶解力、安定性を有するため、溶媒として広範囲な分野で使用されている。

【0004】しかしDMIは吸湿性が強いので、DMIを溶媒として用いた場合、回収して再使用するに際し、水分の除去が必要となることが多い。特に化学反応においてDMIを溶媒として用いる際、含水量の少ないDMIの品質が要求される場合が多い。

【0005】一方、DMIと水は任意の割合で混合できるので、反応終了後、DMIを含む反応液を水に排出し、DMIや反応により副生した無機塩を水相側へ分離する方法が良く用いられることもあり、さらに回収が困難となる。

【0006】本発明は、このような反応に使用したDMI溶液から、無機塩を分離し、DMIを簡単な装置を用い、簡単な操作で、効率良く、しかも回収率良くDMI

を回収する方法に関する。

【0007】従来、含水DMIから水を除去しDMIを得るには、10段以上の段数を有する蒸留塔により、直接蒸留精製する方法が一般的であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の方法においては脱水が進むに連れ、水に溶解していた無機塩が析出し、蒸留器の内壁に付着するため、熱効率の低下を招くなど、連続的に取り扱うことは不可能であった。回分操作するにも、無機塩が析出するため、釜残を多く残さなくてはならず回収率は低下し、釜内部を洗浄し無機塩を除去するなどの操作が必要となり、工業的に実施することは事実上不可能であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を解決するため、鋭意検討した結果、漸く本発明に到達した。

【0010】すなわち本発明は、無機塩が溶解している含水DMIに水と共沸組成を作る溶媒を添加して、2段以上の段数を有する蒸留塔を用い蒸留し、水を溶媒とともに系外に留出させ、冷却凝縮して水相を分液除去し、溶媒相は蒸留塔の塔頂から系内に戻す操作を行って系内より水を除去し、その後蒸留塔底部に析出した無機塩を濾過操作等により固液分離し、さらに分離した液を蒸留して添加した溶媒を留出除去し、次いでDMIを蒸留により留出させることを特徴とするDMIの回収方法、更には臭化カリウムが溶解している含水1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンに水と共沸組成を作る溶媒と、塩化ナトリウムを添加して、2段以上の理論段数を有する蒸留塔を用いて蒸留し、水を溶媒とともに系外に留出させ、冷却凝縮して水相を分液除去し、溶媒相は蒸留塔の塔頂から系内に戻す操作を行って系内より水を除去し、その後蒸留塔底部に析出した臭化カリウムを固液分離し、さらに分離した液を蒸留して添加した溶媒を留出除去し、次いで1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンを蒸留により留出させることを特徴とする1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンの回収方法である。

【0011】本発明は、反応、抽出、再結晶精製などに使用された含水DMIからDMIを回収するのに適する。例えば、特開平3-167147による反応後のDMIの回収が挙げられる。

【0012】本発明に用いる蒸留塔としては、2～5段、好ましくは2～3段の段数を有する蒸留塔を用いる。単蒸留では上記の効果は十分得られない。また、5段以上の段数を有しても蒸留効果は変わらず、建設費が高くなるばかりで経済的に不利である。

【0013】本発明に用いられる水と共沸組成を作る溶媒としては、DMIより沸点の低い溶媒なら何れも使用できる。

【0014】このような溶媒としては、例えば、トルエ

ン、ベンゼン、*m*-キシレン、スチレン、エチルベンゼンなどの芳香族系化合物、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素系化合物、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、クロロベンゼンなどの塩素系化合物等が挙げられる。

【0015】上記の溶媒の添加量は、DMI 100重量部に対して、30～300重量部、好ましくは50～200重量部が適当である。30重量部より少ないと本発明の上記効果は十分得られない。また、300重量部以上になっても効果は変わらず蒸留処理量が多くなるばかりで経済的に不利である。

【0016】本発明の好ましい操作方法是以下の通りである。

- a) 含水DMIに上記の溶媒を上記割合で添加し、上記の段数を有する蒸留塔を用いて蒸留し、まず、水を溶媒とともに系外に留出除去し、水は静置分液し系外に排出する。
- b) 溶媒は蒸留塔の塔頂から系内に戻し循環利用する。
- c) 脱水終了後、析出した無機塩は固液分離する。
- d) 固液分離した固形分は共沸溶媒にて洗浄したのち、排出する。
- e) 固液分離後の液から、添加した溶媒を留出除去する。
- f) DMIを留出させることにより、DMIを得る。

【0017】なお、本発明は回分式操作で行っても、また連続式操作で行っても何等问题はない。固液分離は、濾過分離、沈降分離等、操作方法是問わない。また、蒸留は常圧あるいは減圧いずれの条件でも実施できる。

【0018】上記の操作の如く、留分を分液して溶媒相を蒸留塔の塔頂に戻すことにより脱水蒸留し、水が減少するにつれて蒸留器底部に無機塩が析出する。脱水蒸留終了後、析出した無機塩を濾過操作等により固液分離するが、溶解していた無機塩が臭化カリウムの場合、結晶は蒸留器内壁や攪拌翼などに張りつき、固液分離時に排出される量は全体の10%にも満たない。

【0019】そこで脱水蒸留前から予め塩化ナトリウムを添加しておくこと、結晶はスラリー状になり操作性が飛躍的に向上し、90%以上排出される。添加する塩化ナトリウムの量としては、臭化カリウム100重量部に対して5～50重量部、好ましくは10～20重量部が適当である。5重量部より少ないと本発明の上記効果は十分得られない。また、50重量部以上になっても効果は変わらず経済的に不利になるだけである。

【0020】本発明の操作方法としては、含水DMIに塩化ナトリウムを上記割合で、共沸溶媒とともに添加し、脱水蒸留を行う。脱水蒸留後、析出した臭化カリウムは固液分離する。固液分離は、濾過分離、沈降分離等、操作方法是問わない。

【0021】

【実施例】以下、本発明をさらに具体的に説明するため、実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

図1に本発明を実施した装置の概略図を示す。図中1は蒸留器であり、2の蒸留塔は約3段の段数を有する。3は凝縮器であり、4は分液器である。特開平3-167147による反応終了後、溶媒のDMIと無機塩の臭化カリウムを水により抽出した。この臭化カリウムを3.8重量%含む、DMI 44.3重量%の含水DMIからDMIの回収を行った。含水DMI 150kgと、共沸溶媒トルエン100kgを、図中1の蒸留スチルに仕込む。さらに含水DMI 430kgを脱水中に50l/hrの速度で蒸留器1に連続的に送り追加する。常圧下にてトルエンと水の共沸液を留出させる。留出液は4の分液器にて静置され、水とトルエンに分離され、下層の水は排出され、上層のトルエンはオーバーフローにより2の塔頂へ戻る。脱水が進むに連れ、臭化カリウムの結晶が析出してくる。原料の供給を止めた後も脱水を続け、塔頂温度がトルエンの沸点になることにより脱水の終了を確認する。292.9kgの排水が留出した。加熱を止め濾過を行い、臭化カリウムの結晶を分離する。濾過残の臭化カリウムは1.0kg得られた。濾過終了後50kgのトルエンにて濾過残を洗浄した後、濾洗液412.1kgを再び蒸留器1に仕込む。次いで100mmHgの減圧下でトルエンを留出させる。119.6kgのトルエンが留出した。トルエンの留出が止まったら真空度を30mmHgとし、この間留出液をカットする。初留は50.9kgカットした。さらに昇温し120℃にてDMIを留出させる。この結果、含水量が300ppmのDMIが218.4kg得られた。排水中に0.1%、トルエン中に40.3%、釜残に7.9%のDMIが存在しているため、DMI回収率は85.0%であるが、初留カット分、釜残ロス分を次バッチにて回収すると、回収率は93.0%まで改善される。

【0022】実施例2

実施例1の装置を用い、同様の原料に塩化ナトリウムを添加し、DMIの回収を行った。初期の仕込みの際に含水DMI 150kg、トルエン100kgとともに、塩化ナトリウムを3.5kgを蒸留器1に仕込み、実施例1と同じ操作を行った。脱水終了後の濾過の際に、無機塩の結晶は釜内壁への付着はなく、濾過残として塩化ナトリウム3.2kg、臭化カリウム20.5kg排出されており、93%の無機塩が排出されている。含水量が300ppmのDMIが224.8kg得られ、DMI回収率は87.5%となった。さらに初留カット品を次バッチにて回収すると、蒸留後釜残がほとんど残らないため、回収率は95.5%まで改善される。

【0023】比較例1

含水DMIを10段相当の塔を用いて、直接蒸留して水

5

とDMIを分離した。実施例と同種のDMI 35.9重量%の含水DMIからDMIの回収を行った。11122.8gの含水DMIを仕込み、初留として水を6192.9g留出させた。初留カット時は還流比は0である。さらに中留として194.2g留出させた。中留時には還流比を5とした。中留品中にDMIは98.6重量%含有しており仕込みに対して4.8%のロスである。蒸留が進むと無機物などの水溶性の不純物や、DMIに溶解している有機物が析出してくるため、DMIを579.0g、仕込みに対して14.5%残した状態で、蒸留を終了した。この結果、主留として回収できるDMIは、3223.7gであり回収率は80.7%であり、中留品を次バッチにて回収しても、回収率は85.5%にしかない。DMI中の水分は400ppmであった。

【0024】

【発明の効果】本発明の方法は実施例から明らかなように、無機塩が析出する系において、水と共沸組成を作る溶媒を添加して、2段以上の理論段数を有する蒸留塔を用いて蒸留し、留分を分液して溶媒相を塔頂から系

6

内に戻すという簡単な操作で、効率よく、しかも回収率良くDMIを回収精製でき取り扱い方法が改善される。さらに従来の方法のように10段以上の塔を建てる必要がなくなり、数段の蒸留塔で蒸留できるようになり、蒸留装置の建設コストは低く抑えられる。また水へのDMIの留出を防ぎ、従来の方法と比べ釜残を減らすことができるため、釜残からのDMIの回収が可能となり、回収率95%を達成することができる。さらに、析出する無機塩が臭化カリウムの場合、実施例の如く、予め塩化ナトリウムを添加しておくだけで、臭化カリウムの結晶を濾過操作等により簡単に、しかも完全に固液分離し取り扱うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた蒸留精製装置の概略図である。

【符号の説明】

1. 蒸留器
2. 蒸留塔
3. 凝縮器
4. 分液器

【図1】

